

DERWENT-ACC-NO: 1986-281737

DERWENT-WEEK: 198643

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Crystalline glass esp. for use as artificial
bone material - comprises glass contg. dispersed
minute wollastonite crystals

PATENT-ASSIGNEE: NIPPON ELECTRIC GLASS CO[NIUM]

PRIORITY-DATA: 1985JP-0045123 (March 6, 1985)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
JP 61205637 A	September 11, 1986	N/A
005 N/A		
JP 92036107 B	June 15, 1992	N/A
004 C03C 010/04		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP 61205637A	N/A	1985JP-0045123
March 6, 1985		
JP 92036107B	N/A	1985JP-0045123
March 6, 1985		
JP 92036107B	Based on	JP 61205637
N/A		

INT-CL (IPC): C03B032/00, C03C010/04

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 61205637A

BASIC-ABSTRACT:

In the crystal glass, at least 90wt.% or more comprises 40-60wt.% SiO₂, 30-45wt.% CaO, 1-17wt.% MgO, and 10-wt.% or less of impurities, and a number of minute wollastonite (CaO.SiO₂) crystals dispersed in the crystal glass as at least one of the deposited crystals.

Impurities are e.g., Al₂O₃, B₂O₃, Na₂O, K₂O, Li₂O, BaO, SrO, ZnO, TiO₂, ZrO₂, Nb₂O₃, Ta₂O₅, CaF₂, etc.

Process comprises shaping powdered glass of grain size 200 mesh or less, sintering to give crystal glass having little porosity and high mechanical strength, and subsequently heating so as to crystallise out minute wollastonite and diopside crystals.

USE/ADVANTAGE - Glass has excellent mechanical strength and mechanical workability and is capable of being strongly jointed to bone. It is suitable for use as artificial bone material of complicated form and also as a dental material, e.g. tooth root and crown etc.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: CRYSTAL GLASS ARTIFICIAL BONE MATERIAL COMPRISE GLASS
CONTAIN

DISPERSE MINUTE WOLLASTONITE CRYSTAL

DERWENT-CLASS: D21 L01

CPI-CODES: D08-A03; D09-C01D; L01-A08;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1498U; 1499U ; 1503U ; 1510U ;
1517U ; 1519U ; 1520U ; 1521U ; 1544U ; 1694U ; 1819U ; 1941U ; 1966U

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1986-121848

⑯ 公開特許公報 (A)

昭61-205637

⑯ Int.Cl.¹C 03 C 10/04
C 03 B 32/00

識別記号

府内整理番号

⑯ 公開 昭和61年(1986)9月11日

6674-4G
6674-4G

審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁)

⑯ 発明の名称 結晶化ガラスおよびその製造方法

⑯ 特願 昭60-45123

⑯ 出願 昭60(1985)3月6日

⑯ 発明者 渋谷 武宏 滋賀県野洲郡野洲町大字南桜130番地の145
 ⑯ 発明者 橋部 吉夫 滋賀県蒲生郡竜王町鏡1697番地
 ⑯ 発明者 高木 雅隆 大津市鶴の里17番地の13
 ⑯ 出願人 日本電気硝子株式会社 大津市晴嵐2丁目7番1号

明細書

1. 発明の名称

結晶化ガラスおよびその製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 重量百分率で、少なくとも 90 % 以上が、
 SiO_2 40 ~ 60 %, CaO 30 ~ 45 %, MgO 1 ~ 17 % からなり、不純物 10 % 以下よりなる組成を有し、少なくとも析出結晶の一種として多數の緻密なウォラストナイト ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) 結晶がガラス中に分散した構造を有することを特徴とする結晶化ガラス。
- (2) 不純物として Al_2O_3 、 B_2O_3 、 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O 、 BaO 、 SrO 、 ZnO 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 Cs_2O の何れか 1 種又は 2 種以上を 10 重量 % 以下含有する特許請求の範囲第 1 項記載の結晶化ガラス。
- (3) 重量百分率で、少なくとも 90 % 以上が SiO_2 40 ~ 60 %, CaO 30 ~ 45 %, MgO 1 ~ 17 % からなる組成の 200 メッシュ以下の粒度のガラ

ス粉末を成形後、ガラス粉末焼成温度域で加熱し、次いで結晶析出温度域で加熱処理することを特徴とする結晶化ガラスの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、人工骨及び人工歯や人工歯根などの歯科材料として、また工業用材料としての種々の用途が期待される結晶化ガラス及びその製造方法に関するものである。

従来、人工骨や歯科材料としては、銀、タンタル等の金属材料、コバルトクロム合金、チタン合金、ステンレス等の合金材料、ポリメチルメタクリレート、高強度ポリエチレン等の高分子材料が用いられてきた。しかしながら金属、合金材料は、強度的には優れているが、生体組織との親和性が悪く、長期間人体内で使用すると金属イオンが溶け出し、生体組織を害する恐れがあり、又高分子材料は生体内で安定はするが、強度が低く、骨と化学結合しないため、ごく限られた部分にしか使用できないうえ、製造時に未反応で残ったモノマーが溶出して生体組織を損傷する恐れがあった。これ

に対し、アルミナセラミック等のセラミック材料は、強度的に優れないと同時に生体親和性が良く、それから溶出した成分が人体に悪い影響を与える恐れも少ないため人工骨や歯科材料として注目されるようになってきた。しかしながらアルミナセラミックは骨と化学結合を作らないため、新生骨を侵入させるセラミックの穴の形状が適切でないと骨あるいはセラミックの一部に応力集中が生じ、骨が吸収されたりセラミックが破壊したりする恐れがあった。そこで骨と化学結合をつくるセラミック材料として、これまでに $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ 系結晶化ガラスやアバタイト焼結体が考え出されたが、これらは機械的強度が低いか、製造が容易でないといった欠点を有している。

また従来、精密部品や絶縁材料として工業用材料の分野にも結晶化ガラスが用いられている。一般に工業用材料として用いられる結晶化ガラスは、ガラスを均一溶解後、プレス、ブローリング、キャスティングあるいはロール基板等のガラス成形方法により所望の形状に成形した後、結晶化が進

成の 200 メッシュ以下の粒度のガラス粉末を成形後、予め所望の形状にプレス成形した緻密な予備成形体を作製した後、ガラス粉末焼結温度域で加熱し、次いで結晶析出温度域で加熱処理することを特徴とする。

こうして製造された結晶化ガラス製品は、空隙のない緻密な構造を有する上、結晶が各粉末粒子の内部で形成、成長すると同時に粉末粒子表面から内部に向かって成長するため、結晶が複雑にからみあった結晶構造となる。この結果、強度が高く、しかも切削、研磨、切断等の加工を受けてもカケやクラックが発生せず、強度低下をきたすことなく機械加工性の良い結晶化ガラスが提供でき、複雑形状の人工骨への適用も容易となる。

また従来より提案されている $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{CaO}$ 系ガラスやアバタイト焼結体と異なり、本結晶化ガラスは、成分中に P_2O_5 を含有しなくても析出結晶の一様としてウォラストナイト結晶を析出させることによって生体の骨や歯と接着一体化させることに特徴がある。

行する温度域で熱処理してガラスマトリックス中に結晶が分散した構造とすることを特徴とするが、従来の結晶化ガラスは、この結晶化工程でガラスが収縮を伴うため、寸法精度が悪かったり、又結晶化後切削、研磨等の加工を行うとカケやクラック発生を起し、大幅な強度低下をきたし、精密部品や後加工を必要とする部品への適用が困難であった。

本発明は、以上の欠点を解消すべくなされたもので、人工骨や歯科材料として、また工業用材料として種々の優れた特性を有する結晶化ガラスおよびそれを容易に製造する方法を提供するものである。

本発明の結晶化ガラスは、重量百分率で少なくとも 80 % 以上が SiO_2 40 ~ 60 %、 CaO 30 ~ 45 %、 MgO 1 ~ 17 % からなる組成を有し、少なくとも析出結晶の一様として多数の緻密なウォラストナイト ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) 結晶がガラス中に分散した構造を有することを特徴としている。

また本発明の結晶化ガラス製造方法は、上記組

つまり、ウォラストナイト結晶は、体液、即ち生理食塩水によく溶解し、材料表面近傍に Ca^{++} イオンの濃度の高い層を形成させ、該イオンと体液中の HPO_4^{2-} や PO_4^{3-} イオンが結合して材料表面にアバタイトの結晶層を形成し、骨や歯と接着一体化する。

本発明の結晶化ガラスにおける緻密な結晶とは、ウォラストナイト以外にもジオプサイトの針状結晶があり、両者は複雑にからみあった構造となり、結晶化ガラスの機械的強度を高める作用を有し、両結晶の相互作用によって機械的強度がより高く、切削や研磨工程でのカケやチッピングのない機械加工性の良好な結晶化ガラスが得られる。

本発明の結晶化ガラスの組成範囲を上記の様に限定したのは次の理由による。

SiO_2 が 40 % より少ないと、透過性が高く、ガラスの溶解、成形が困難となると同時に、ガラスが少量のウォラストナイト結晶しか析出せず、80 % より多い場合は、融液の粘度が高くなり、ガラスの溶解が困難となる。

CaO が30%より少ないとガラスが少量のウオラストナイト結晶しか析出せず、45%より多い場合は、失透性が高くなり、融液のガラス化が困難となる。

MgO が1%より少ないと溶融ガラスの粘度が高く、均一溶解が困難となり、17%より多い場合は、失透性が高くなり、融液のガラス化が困難となる。

更に、上記組成以外にも不純物として10重量%より少ないと Al_2O_3 、 B_2O_3 、 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O 、 BaO 、 SrO 、 ZnO 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 Cs_2F_3 の何れか1種又は2種以上を含有することが可能である。ただし、これらの添加成分の合計が10重量%より多い場合には、析出結晶の結晶量や種類が変化したり、機械的強度や機械加工性が低下したりして好ましくない。

本発明の結晶化ガラスの製造方法においては、均一に溶融したガラスをポールミルのような粉碎機で200メッシュ以下の粉末にし、それを所定の形状にプレス成形した後、ガラス粉末焼結温度域

開始温度から同終結温度までの温度域であり、ガラス粉末を一定速度で加熱し、その間の示差熱分析を行うことによって求められる。

下記表1に本発明のガラスの実施例を示す。

以下余白

で加熱、次いで結晶析出温度域で加熱処理することを特徴とする。前者の加熱処理は、気孔率が小さく機械的強度の大きい結晶化ガラスを得るために、また後者の加熱処理は、ガラスから多数の緻密な結晶、すなわちウオラストナイト及びジオブサイト結晶を析出させるために重要である。

ガラスを200メッシュ以下の粒度の粉末にすることは、加熱処理により、気孔が少なく、しかもウオラストナイト、ジオブサイト結晶が微粒子で均一に析出した結晶化ガラスを得るために重要な条件である。融液を直接所定の形状のガラスに成形し、これを加熱処理した場合には、ウオラストナイト結晶がガラス表面からのみ析出し、内部に亀裂の生じた機械的強度の低い結晶化ガラスしか得られない。

尚、ガラス粉末焼結温度域とは、熱収縮開始温度から同終結温度までの温度域であり、ガラス粉末成形体を一定速度で加熱し、その間の熱収縮を測定することにより求められる。

また結晶析出温度域とは、結晶析出による発熱

表1 - 実施例

試料組成	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂	52.5	58.0	54.0	55.0	50.5	48.6	48.2	50.0	51.0	50.5
MgO	8.5	7.5	11.0	15.0	7.1	6.9	6.8	7.0	7.2	7.1
CaO	44.0	38.5	35.0	30.0	37.6	36.2	35.9	37.8	38.0	37.6
B ₂ O ₃					4.8		4.5		1.9	
Al ₂ O ₃						4.6	2.8			
Na ₂ O						2.8	0.9	1.9		
K ₂ O						0.9	0.9			
BaO										2.9
ZnO								1.9		
TiO ₂									1.9	
Ta ₂ O ₅								1.9		
CaF ₂										1.9
曲げ強度 kg/cm ²	2000	1900	1850	1800	1800	2000	1800	1900	2000	2000

上記表1の実施例のガラス試料は、次のように調製した。

実施例のガラス組成になるように調合したバッチを酸化物、炭酸塩、水和物あるいは弗化物の原料を用いて調製し、これらを白金るつぼに入れ、電気炉中で1400～1500℃で4時間溶融する。次に、これらの融液を水冷ローラーの間に流してリボン状ガラスとした後、粉碎して200メッシュ以下の粒度の粉末とする。これらの粉末を所定の形に静水圧プレス成形した後、電気炉中で室温から1050℃まで30～60℃/hrの速度で加熱し、1050℃で2～10時間保持して焼結、結晶化させ、室温まで30～120℃/hrで冷却させる。

このような方法によって製造される結晶化ガラスは、多數のウォラストナイト、ジオプサイト結晶が連続したガラス媒体中に析出した緻密な構造を有する。

表2 - 比較例

試料組成 (重量%)	1	P ₂ O ₅ -CaO系結晶化ガラス
SiO ₂	53	34
MgO	7.5	5
CaO	38.5	46
P ₂ O ₅	—	16
曲げ強度 (kg/cm ²)	1900	1800
析出結晶 (%)		
アバタイト	—	35
ウォラストナイト	60	40
ジオプサイト	40	25
骨との接着強度 (%)	8	8

表2は表1の1の試料と従来のP₂O₅-CaO系結晶化ガラスの比較例であり、曲げ強度、析出結晶の種類、骨との接着強度を示した。接着強度は、ガラスを10×15×2cmの板状に成形したものをおの大腿骨の欠損部に挿入して10日間経過後骨と共に

取り出して測定した。

以上の結晶化ガラスは、従来のアバタイト結晶を折出する P_2O_5 - CaO 系結晶化ガラスと比較して曲げ強度がほぼ同一であり、また 10 週間経過後においても周辺の組織に対し何ら害を示さず生体親和性に優れ、従来のものと同程度に骨と強固に接着することがわかる。

以上のように本発明の結晶化ガラスは、機械的強度、機械加工性に優れると共に骨と強固に接着し、特に複雑形状の人工骨材料として有用である。また歯根や歯冠等の歯科材料として用いる時にも同様の効果を期待できる。

更に本発明の結晶化ガラスは、工業用材料としても優れた電気絶縁性、誘電特性を兼ね備えているため、これ等の特性が要求される分野にも有用である。

特許出願人　日本電気硝子株式会社

代表者　長崎準一